

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平4-77327

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)3月11日  
C 03 B 37/014 Z 8821-4G  
G 02 B 6/00 3 5 6 A 7036-2K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバの製造方法

⑯ 特 願 平2-187216

⑰ 出 願 平2(1990)7月17日

⑱ 発 明 者 大 賀 裕 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内  
⑱ 発 明 者 石 川 真 二 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内  
⑱ 発 明 者 金 森 弘 雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内  
⑱ 発 明 者 京 藤 倫 久 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内  
⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光ファイバの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 石英を主成分とする多孔質母材を脱水、透明化して光ファイバ用母材とする光ファイバの製造方法において、多孔質母材に珪素を添加する工程を含むことを特徴とする光ファイバの製造方法。
- (2) 上記多孔質母材に珪素を添加する工程が、多孔質母材を珪素化合物を含む雰囲気中で800℃～1700℃の温度で加熱処理することによることを特徴とする請求項(1)記載の光ファイバの製造方法。
- (3) 上記珪素化合物が  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_5$ 、および  $\text{SiOCl}_2$  から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項(2)記載の光ファイバの製造方法。
- (4) 上記加熱処理が珪素化合物とCOとを含む雰囲気中で行われることを特徴とする請求項

(2)または(3)に記載の光ファイバの製造方法。

- (5) 多孔質母材に添加された珪素濃度が、その後の透明化処理後の当該透明ガラス体中において10ppb～1000ppmであることを特徴とする請求項(1)記載の光ファイバの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光ファイバの製造方法に関し、特に珪素添加透明石英ガラス体の製造方法に関する。本発明の珪素添加石英ガラス体を母材として使用することにより、伝送損失に優れた高品質な光ファイバを得ることができる。

(従来の技術)

石英系ガラス光ファイバでは、通常、コア部に比屈折率を高めるための添加剤として、Ge、Pが用いられる。これらの添加剤は、通常酸水素パーナ中に石英を形成する  $\text{SiO}_2$  と共に、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{POCl}_3$  を原料として導入され、加水分解反応により酸化物 ( $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ ) として、石英中に添加

される。また、クラッド部には比屈折率を下げるために添加剤としてフッ素(F)が添加されることがある。Fのクラッドへの添加は、特にコアが純石英の場合に行われることが多い。従来、フッ素を添加した石英ガラスを合成する方法として、火炎加水分解法等により得られる純石英多孔質母材を $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 等の気相弗化物を原料とするフッ素雰囲気中にて加熱処理する方法(特願昭61-251539、同62-91439)が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

光ファイバの固有散乱であるレーリ散乱は、添加物の量が多くなると、組成ゆらぎによる散乱増が支配的となり、添加物が局所的に偏在し、損失が大きくなるという問題があった。これに対し、純石英をコアとする光ファイバは添加物による組成ゆらぎに伴う散乱損失は少ないが、純粋石英ガラスの徐冷温度が必ずしも低くないので、密度ゆらぎ(熱ゆらぎ)による散乱損失は少ないとは言えない問題がある。以上のようにレーリ散乱の問

題に対しては、その原因である濃度(組成)ゆらぎと密度ゆらぎの解決が両立せず、困難な問題となっていた。

更に、純石英コアファイバの場合には、クラッドのガラス組成 $\text{F-SiO}_2$ ガラスに較べて、断面積の少なく粘性の大きいコア部に線引張力が集中し、ガラス中の $\text{Si-O-Si}$ 結合が切断され、 $\equiv\text{Si-O}\cdot$ 、 $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ などの欠陥生成をもたらし、光ファイバの長期信頼性の点で大きな問題となっていた。 $\equiv\text{Si-O}\cdot$ は $\text{H}_2$ と反応し、 $\equiv\text{Si-OH}$ を形成して、 $\lambda=1.38\mu\text{m}$ での吸収増加をもたらす。また、 $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ も $\text{H}_2$ と反応し、 $\equiv\text{Si-O-OH}\cdots\text{H}$ を形成して $\lambda=1.52\mu\text{m}$ での吸収増加となる。従って、これらの欠陥の存在は、通信波長帯である $1.33\mu\text{m}$ 、 $1.55\mu\text{m}$ に悪影響を及ぼす。

本発明の目的は純石英コアファイバにおける濃度ゆらぎと密度ゆらぎの両方を解決できて、欠陥生成が抑制され伝送損失が低減された極めて高品質な光ファイバの製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは鋭意検討努力の結果、石英ガラス中に硫黄を添加された光ファイバが密度ゆらぎを小さくでき、ガラス中での欠陥生成を抑えた極めて高品質な光ファイバであることを見出し、更にその製造方法も開発して、上記目的を達成できた。

即ち、本発明は石英を主成分とする多孔質母材を脱水、透明化して光ファイバ用母材とする光ファイバの製造方法において、多孔質母材に硫黄を添加する工程を含むことを特徴とする光ファイバの製造方法を提供する。

本発明において、上記多孔質母材に硫黄を添加する工程は、多孔質母材を硫黄化合物を含む雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ ～ $1700^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理することが特に好ましい。

上記硫黄化合物は $\text{SO}_2$ 、 $\text{S}_2\text{O}_2$ 、および $\text{SOCl}_2$ から選ばれる1種以上であることが特に好ましい。

本発明においては、上記加熱処理が硫黄化合物と $\text{CO}$ とを含む雰囲気中で行われるとより効果的である。

本発明においては、多孔質母材に添加された硫黄濃度が、その後の透明化処理後の当該透明ガラス体中において $10\text{ppb}$ ～ $1000\text{ppm}$ であることが特に好ましい。

(作用)

硫黄は屈折率を上げる添加物(Ge、P)のように局在した構造をとらず、ガラスの散乱損失の原因である濃度ゆらぎは、ほとんど無い。そこで、適量の硫黄を添加した石英ガラスは、濃度ゆらぎによるレーリ散乱が少ない石英系ガラスとなることができる。

また、硫黄は石英ガラス中で $\text{Si-S}$ 結合を形成する。この結合は、 $\text{Si-O}$ 結合よりも弱く、引張応力が生じた際には、 $\text{Si-O}$ 結合よりも、 $\text{Si-S}$ 結合が選択的に切断されると考えられる。従って、光ファイバの長期信頼性を損なう欠陥( $\equiv\text{Si-O}\cdot$ 、 $\equiv\text{Si-O-O}\cdot$ など)の生成を抑制することができる。

本発明の製造方法を具体的に説明すると、VAD法、OVD法、その他の公知技術で作成した多

孔質母材を脱水、透明化してガラス母材にする工程において、硫黄添加工程を持つ。好ましくは多孔質母材を脱水処理した後、透明化する以前に、硫黄含有雰囲気中で加熱処理することによる。硫黄含有雰囲気としては、硫黄化合物、特に好ましくは  $\text{SO}_2$ 、 $\text{S}_2\text{O}_2$  および  $\text{SOCl}_2$  から選ばれる1種以上と、必要に応じてヘリウム等の不活性ガスをキャリアガスとする雰囲気が好ましい。さらにまた、硫黄化合物含有雰囲気はCOを含むことが特に好ましい。この理由は、雰囲気をより還元性にして、炉内の酸素を低減させ、ガラスへの硫黄添加を助長させるためである。つまり、酸素が存在して、 $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$  の反応を起こすことを防止し、効率的に硫黄添加を行なう。COを添加して行なう場合の条件の例を挙げると、 $\text{SO}_2$  : 300 cc/分、CO : 100 cc/分、 $\text{He}$  : 15 l/分を反応炉内に供給し、温度1050℃で熱処理する等である。

硫黄化合物含有雰囲気中での加熱温度は800℃～1700℃である。800℃未満では硫黄化

合物の硫黄への分解が十分には起こらず、1700℃を越えると多孔質母材はガラス化し、十分な硫黄添加ができない。また、多孔質母材のガラス化に1700℃以上の高温は必要としない。

処理時間は2時間程度が一般的である。例えばゾーン炉を用いて、スート長500mmの多孔質母材を4mm/分の速度で処理する等である。

この硫黄添加処理により多孔質母材中に添加される硫黄濃度は、該多孔質母材をその後透明化して得られるガラス母材中での硫黄濃度が10ppb～1000ppmとなるようにすることが好ましい。10ppb未満では硫黄添加の効果が得られず、また1000ppm以上の添加はできなかった。

硫黄添加処理の後、または硫黄添加処理と同時に行なう透明化処理の条件は、温度～1700℃で、例えば $\text{He}$ および $\text{SO}_2$ 等の硫黄化合物からなる雰囲気中で加熱する等である。

前記したように本発明に用いる多孔質母材は純石英からなるものであれば、いずれの製法によってもよく、その密度(かさ密度)は0.2～0.4g/

cm<sup>3</sup>程度の通常の範囲のものでよい。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるところはない。

#### 実施例1

第1図はVAD法によりスート体を合成する方法の説明図であって、バーナ1には $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、Ar等のシールガス及び $\text{SiCl}_4$ 等の原料ガスが供給され、フレーム2の中で形成された0.1μm程度の $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子(スート)は、回転しつつ徐々に引き上げられる回転棒3の先端に堆積して、スート体4が形成される。スート体4のかさ密度は通常0.2～0.4g/cm<sup>3</sup>程度である。外径120mm、長さ500mmの純 $\text{SiO}_2$ のスート体を作成し、このスート体を、ヒート長の長い均熱炉(第2図に概略の構成を示す)、或いはヒート長が短く上下移動が必要なゾーン炉(第3図に概略の構成を示す)に導入し、熱処理を行なうが、本実施例においては均熱炉で加熱処理した。勿論どちらの炉でも処理可能である。

以下、均熱炉を例に説明する。第2図において5はヒータであり、スートの全長がこのヒータ5により、ほぼ均一に加熱される。6は炉心管であり、7は雰囲気ガスの導入管である。炉心管6としては、高温加熱時に不純物揮散が少なく耐熱性の高い石英ガラス製のものが好ましい。

純 $\text{SiO}_2$ スート体を表1に示す条件にて、加熱処理し、硫黄を添加した透明ガラス体を得た。

表1

処理	条 件			
	温度	時間	$\text{He}$ 流量	$\text{SO}_2$ 流量
第1段	1050℃	2 hr	15 l/分	200cc/分
第2段	1500℃	5hr	15 l/分	200cc/分

$\text{SO}_2$ は室温(25℃)で液体であり、不活性ガス(本実施例では $\text{He}$ )をキャリアガスとして導入した。

この母材中の硫黄濃度をICPで分析したところ、12ppmであった。

上記母材をコアとし、VAD法で作成したフッ

素添加石英ガラス (1.3 重量%) をクラッドに用いて、単一モード光ファイバを作成し、伝送損失並びにガラス中の欠陥濃度について ESR 測定を行い、特性を評価した。

伝送損失は従来の純石英コアシングルモードファイバが 0.19 dB/km (波長 1.55  $\mu\text{m}$ ) であるのに対し、硫黄添加ファイバは 0.18 dB/km とその効果が確認された。

一方、ESR 測定においては、従来ファイバでは E' センタ ( $\equiv \text{Si} \cdot$ ),  $\text{NBOHC}$  ( $\text{Si}-\text{O} \cdot$ ) パーオキシラジカル ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O} \cdot$ ) の常磁性欠陥が観測されたが、硫黄添加ファイバでは E' センタ ( $\equiv \text{Si} \cdot$ ) のみが観測されるだけであった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様に VAD 法にて純  $\text{SiO}_2$  ストを作成し、表 1 に示す条件にて更に CO ガスを 100 cc/分供給し、硫黄添加を試みた。その結果、ガラス中の硫黄濃度は 55 ppm となった。これは CO 添加により、 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  なる反応が進み、炉内の酸素が消費され、酸化イオウの生

抑えられて、硫黄が効率的にガラス中に添加されたためである。

上記母材をコア材として、実施例 1 と同様に伝送損失を評価したところ、0.175 dB/km (波長 1.55  $\mu\text{m}$ ) であった (第 4 図)。

また、ESR 分析の結果、ガラス中の欠陥は、E' センタ ( $\equiv \text{Si} \cdot$ ) が観測されるのみであった。  
(効果)

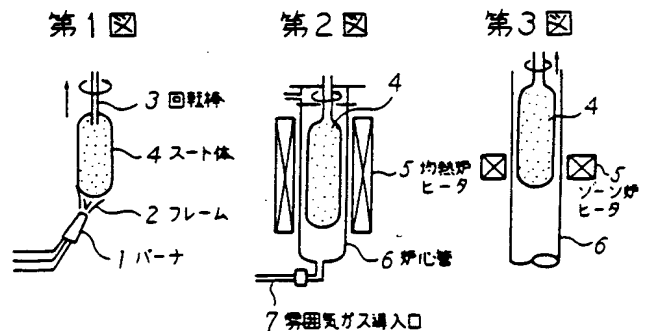
本発明による光ファイバは、特に純石英コアを有する単一モードシングル光ファイバにおいて、コア部に硫黄を添加することにより、密度ゆらぎによるレーリ散乱と組成ゆらぎによるレーリ散乱を共に低くすることができる。また、光ファイバの長期信頼性を損なう  $\text{NBOHC}$  ( $\equiv \text{Si}-\text{O} \cdot$ )、パーオキシラジカル ( $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O} \cdot$ ) 等の欠陥を低減することができるので、高品質な光ファイバを製造するのに極めて効果的である。

#### 4. 図面の簡単な説明

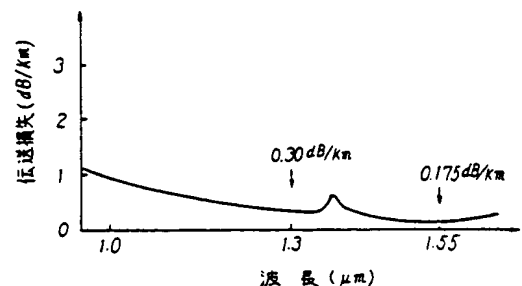
第 1 図～第 3 図は本発明を説明する概略図であり、第 1 図は VAD 法によりスト体を製造する

工程、第 2 図は均熱炉を用いて加熱処理を行なう工程、第 3 図はゾーン炉を用いる場合の加熱処理工程を示す。第 4 図は実施例 2 で得た本発明によるファイバの損失波長特性を示す図である。

図中、1 はバーナ、2 はフレーム、3 は回転棒、4 はスト体、5 は均熱炉またはゾーン炉のヒータ、6 は炉心管、7 は雰囲気ガス導入口を示す。



第 4 図



代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 寛 夫

第1頁の続き

②発 明 者 横 田

弘 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内